

24.12.98

## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

09/582432

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1997年12月26日

REC'D 19 FEB 1999

WIPO PCT

出 願 番 号  
Application Number:

平成 9年特許願第366969号

出 願 人  
Applicant (s):

呉羽化学工業株式会社

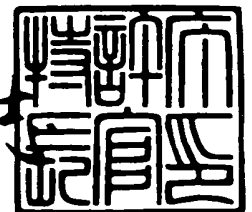
E36U

PRIORITY DOCUMENT

1999年 2月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

山 佐 建 志



出証番号 出証特平11-3002701

【書類名】 特許願

【整理番号】 KEP97016

【提出日】 平成 9年12月26日

【あて先】 特許庁長官 荒井 寿光 殿

【国際特許分類】 H01M 10/00  
C08F214/22

【発明の名称】 ポリマー電解質及びそれを用いた二次電池

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1-2-D4-6

    【氏名】 葛尾 巧

【発明者】

    【住所又は居所】 福島県いわき市勿来町大高高松 5 7

    【氏名】 堀江 勝雄

【発明者】

    【住所又は居所】 福島県いわき市金山町月見台 1 3 1-7

    【氏名】 市川 幸男

【発明者】

    【住所又は居所】 福島県いわき市植田町本町 2-2-12

    【氏名】 永井 愛作

【特許出願人】

    【識別番号】 000001100

    【郵便番号】 103

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 1 1 号

    【氏名又は名称】 呉羽化学工業株式会社

    【代表者】 天野 宏

【代理人】

    【識別番号】 100077757

    【弁理士】

【氏名又は名称】 猿渡 章雄

【代理人】

【識別番号】 100078983

【弁理士】

【氏名又は名称】 山田 隆一

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9714241

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリマー電解質及びそれを用いた二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ化ビニリデン単量体を80重量%以上97重量%以下含み、かつフッ化ビニリデン単量体と共重合可能な少なくとも一種の単量体を3重量%以上20重量%以下含み、かつ固有粘度が1.5dl/g以上10dl/g以下のフッ化ビニリデン系共重合体と非水系電解液とからなるポリマー電解質。

【請求項2】 フッ化ビニリデン単量体を80重量%以上97重量%以下含み、かつ6フッ化プロピレン単量体と3フッ化塩化エチレン単量体の合計を3重量%以上20重量%以下含み、かつ固有粘度が1.5dl/g以上10dl/g以下のフッ化ビニリデン系共重合体と非水系電解液とからなるポリマー電解質。

【請求項3】 非水系電解液を50重量%以上85重量%以下含むことを特徴とする請求項1～2のいずれかのポリマー電解質。

【請求項4】 該ポリマー電解質を構成するフッ化ビニリデン系共重合体が架橋されている請求項1～3のいずれかのポリマー電解質。

【請求項5】 フッ化ビニリデン系共重合体がポリアミン類、ポリオール類および、不飽和結合を有する重合性架橋剤から選ばれた架橋剤と、ラジカル発生剤との存在下に架橋されてなる請求項4のポリマー電解質。

【請求項6】 フッ化ビニリデン系共重合体が電子線またはガンマー線の照射により架橋されてなる請求項4のポリマー電解質。

【請求項7】 リチウムを吸蔵放出する正極材料からなる正極と、同じくリチウムを吸蔵放出する負極材料または金属リチウムからなる負極との間に請求項1～6のポリマー電解質を有する非水系電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水系電池、特にリチウムイオン電池、を形成するに適したポリマー電解質及び該電解質を含む非水系電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年電子技術の発展はめざましく、各種の機器が小型軽量化されてきている。この電子機器の小型軽量化と相まって、その電源となる電池の小型軽量化の要望も非常に大きくなってきている。少ない容積及び重量でより大きなエネルギーを得ることが出来る電池として、リチウムを用いた非水系二次電池が、主として携帯電話やパーソナルコンピュータ、ビデオカムコーダーなどの家庭で用いられる小型電子機器の電源として用いられてきた。このリチウム非水系二次電池の0.5mm程度の超薄型化などの形状自由度を高めることを目的に、ポリマー電解質電池の開発が活発に行われている。

【0003】

電解液を含まないポリマー電解質は、イオン伝導率が低く電池の放電容量が小さくなるなど電池への応用に要求される特性を満たしがたい。これに対し、電解液を含んだポリマーゲル電解質は、イオン伝導率が高いことから注目されている。このようなポリマー電解質として、米国特許5296318号明細書に、8重量%以上25重量%以下の6フッ化プロピレンを共重合したフッ化ビニリデン系共重合体を用いたポリマー電解質が報告されている。また、前記共重合体により多くの電解液を含浸する技術として、米国特許5456000号明細書に、前記共重合体と可塑剤を混合後、可塑剤を抽出し、非水系電解液を含浸する技術が開示されている。この技術によれば、非水系電解液を多く含浸することが可能であるが、非水系電解液を多く含浸した場合、ポリマー電解質の強度が低下し、超薄型化などの形状自由度が失われる問題点があった。また、この技術では、可塑剤抽出工程が必須であり、生産性に劣る問題がある。さらに、可塑剤を完全に抽出することは困難であり、ポリマー電解質中に残存した可塑剤が、それを用いて作製した電池の性能に悪影響を与えるという問題もあった。

【0004】

形状自由度の高いポリマー電解質電池を得るためには、イオン伝導率を高めるために多くの電解液を含有することが出来、かつ強度の強いポリマーゲル電解質が必須である。しかしながら、ゲルの強度は多くの電解液を含有すると低下し、ゲル強度と電解液の含有量を両立することが出来ず、形状自由度の高いポリマー

電解質電池を得るための適したポリマーゲル電解質は知られていなかった。

【0005】

ゲルの強度を高めるためには、弾性率を高めることが重要と考えられる。ゲルの弾性率の支配因子に関しては、ポリマー濃度を高くすると高弾性率化すること（この場合、ポリマー電解質中の非水系電解液量が減るので実用的でない）以外は不明な点が多く、Rochas C. et al Carbohydrate Polymers 12, 255-266 (1990) ではκ. carrageenans ゲルで、ポリマーの分子量を高めても弾性率が変わらない事が報告されている。このように、ゲル強度を上げる一般的指導原理としては、ポリマー濃度を高くすること以外知られていないのが実情である。したがって、実用的な、非水系電解液を多く含浸することができ、かつ強度が優れたポリマー電解質は知られていなかった。

【0006】

更に多量の非水系電解液を含浸した場合には、これを安定に保持して、ポリマー電解質外に漏出することを防止する必要がある。もし非水系電解液を安定に保持できずに漏液が多量に起るとすれば、周辺機器の損傷並びに電気的特性の悪化が避けられないからである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、非水系電解液を多く含浸して安定に保持することができ、かつ強度が優れたポリマー電解質を提供し、更にこれを用いて形状自由度が大きな非水系電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らの研究によれば、上述の目的達成のためには、フッ化ビニリデン単量体を80重量%以上97重量%以下含み、かつフッ化ビニリデン単量体と共重合可能な一種または複数種からなる単量体を3重量%以上20重量%以下含み、かつ固有粘度が1.5dl/g以上10dl/g以下のフッ化ビニリデン系共重合体と非水系電解液とからなるポリマー電解質を用いることが極めて好ましいこ

とが見出された。ここでいう固有粘度とは、ポリマーの分子量の目安として用いるものであり、ポリマー樹脂4gを1リットルのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解させた溶液の30℃における対数粘度をいう。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のポリマー電解質は、フッ化ビニリデン単量体を80重量%以上97重量%以下含み、かつフッ化ビニリデン単量体と共重合可能な一種または複数種からなる単量体を3重量%以上20重量%以下含み、かつ固有粘度が1.5dl/g以上10dl/g以下、より好ましくは1.7~7dl/gのフッ化ビニリデン系共重合体と非水系電解液からなる。

【0010】

リチウム非水系二次電池中で電解液を含有し、かつ電気化学的にも安定に存在するポリマーマトリックスとしては、例えばフッ化ビニリデン・6フッ化プロピレン系ないしはフッ化ビニリデン・3フッ化塩化エチレン系の共重合体が好適に用いられる。フッ化ビニリデン以外の単量体量が3重量%未満であると、電解液の含有量を高くすることが出来ず、フッ化ビニリデン単量体量が80重量%未満では、多くの電解液を保持させた場合ポリマー電解質の液保持性が悪くなり、電解液が滲み出す現象が発現するために、フッ化ビニリデン単量体量は80重量%以上97重量%以下である必要がある。また80~97重量%のフッ化ビニリデンに加えて、6フッ化プロピレンと、3フッ化塩化エチレンとを合計量で3~20重量%含む三元共重合体も、好ましく用いられる。

【0011】

なお、米国特許第529631号明細書においては、8~25重量%の6フッ化プロピレンを含み比較的フッ化ビニリデン単量体含量を低下させたフッ化ビニリデン共重合体を用いることにより非水系電解液含浸量を高くする技術が開示されているが、本発明においては、例えば93重量%とより高いフッ化ビニリデン含量においても、高い非水系電解液含浸量が得られ、且つ非水系電解液保持特性が顕著に改善されている（後述の実施例1、4等参照）。この効果は、理由は定かではないが、共重合体の固有粘度を1.5dl/g以上と大きくした、すなわ

ち、分子量を高くしたことによる効果と解される（後述の実施例、比較例参照）。

#### 【0012】

また、ポリマーの固有粘度が $1.5 \text{ dl/g}$ 未満であると、電池として使用可能な高電解液含量領域では、ポリマー電解質の強度が弱く、薄型電池にして折り曲げた場合に正極と負極が短絡する現象が発現し、力学強度的観点からも使用しがたいものである。ポリマーの固有粘度が高い方が強度の強いポリマー電解質が得られる傾向にあるが、ある程度以上の固有粘度で強度は飽和傾向にあり、また固有粘度が $10 \text{ dl/g}$ を越えると揮発性溶媒に対して濃厚溶液にできないという、ポリマー電解質作製上の生産性の問題が生じる。

#### 【0013】

すなわち、フッ化ビニリデン単量体を80重量%以上97重量%以下含み、かつフッ化ビニリデン単量体と共重合可能な一種または複数種からなる単量体を3重量%以上20重量%以下含み、かつ固有粘度が $1.5 \text{ dl/g}$ 以上 $10 \text{ dl/g}$ 以下のフッ化ビニリデン系共重合体はゲル膜の作製が容易な上、例えばポリマーの300重量%以上という多量の電解液を保持したゲル状態（ゲル中の電解液量75重量%）でも、液保持性が良くかつ強い膜強度を示すので、ポリマー電解質を有する非水系電池に好適に用いることができる。本発明のポリマー電解質は通常50重量%から85重量%の多量の電解液を保持した状態で使用可能なものである。

#### 【0014】

ポリマー電解質中のリチウムイオン導電率は、電解液量が増えるほど高くなる傾向があり、例えば前記米国特許5296318号明細書中の記載を例に挙げれば、ゲル中の電解液量が20重量%から70重量%、実質的には40重量%から60重量%の範囲においては $10^{-5} \text{ S/cm}$ から $10^{-3} \text{ S/cm}$ を示すことが明らかにされている。したがって電解液量がポリマー電解質中の50重量%から85重量%というより高い電解液含浸量が得られる本発明のポリマー電解質のゲルが実電池材料として十分に機能するイオン導電率が保証される。特に本発明では実施例に示すように75重量%もの電解液量を安定に保持した上に、十分なゲル



強度を実現できるという利点がある。

【0015】

フッ化ビニリデン単量体と共重合可能な単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、等の炭化水素系単量体、フッ化ビニル、3フッ化エチレン、3フッ化塩化エチレン、4フッ化エチレン、6フッ化プロピレン、フルオロアルキルビニルエーテル、等の含フッ素単量体、マレイン酸モノメチル、シトラコン酸モノメチル、等のカルボキシル基含有単量体、またはアリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエステル、等のエポキシ基含有ビニル単量体、が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。中でも6フッ化プロピレンや3フッ化塩化エチレンを含むフッ化ビニリデン系共重合体が好ましく用いられる。

【0016】

上記フッ化ビニリデン系共重合体マトリックスとともに本発明のゲル状ポリマー電解質を形成する非水系電解液としては、例えばリチウム塩などの電解質を、非水系溶媒（有機溶媒）100重量部に対し、5～30重量部の割合で溶解させたものを用いることができる。

【0017】

ここで電解質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、等がある。また、電解質の有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、及びこれらの混合溶媒などが用いられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0018】

本発明のポリマー電解質は、上記フッ化ビニリデン系共重合体樹脂（あるいは他の樹脂との混合物）と、非水電解液とから、例えば以下のようにして形成される。まず、前記のように電解質を有機溶媒に溶解して非水電解液を形成する。次にフッ化ビニリデン系樹脂を、揮発性の有機溶媒に溶解した溶液を調製し、別記

非水電解液と混合する。更に前記揮発性の有機溶媒を揮発させる工程を経てフィルム状のポリマー電解質を得る。このとき用いる揮発性の有機溶媒としては、比較的低い温度で高い蒸気圧を有し、揮発しやすく且つフッ化ビニリデン系共重合体をよく溶解するものが好ましい。テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、1, 3-ジオキソラン、シクロヘキサノン、等が用いられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

#### 【0019】

また、電解質を溶解する有機溶媒としてよく用いられるプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどはそれ自身がフッ化ビニリデン系共重合体の溶媒として用いることが可能であるので、揮発性の有機溶媒を用いることなくポリマー電解質を構成することが可能である。この場合は、予めフッ化ビニリデン系共重合体を有機溶媒で溶解した溶液の中に電解質を加えて更に溶解することも可能であるし、フッ化ビニリデン系共重合体と電解質を同時に有機溶媒で溶解することも可能である。フッ化ビニリデン系共重合体と電解質を溶解させた溶液を室温に冷やしてゲル化させフィルム状のポリマー電解質からなる膜構造物を得る。

#### 【0020】

本発明のポリマー電解質を使用した非水系電池の基本構造は、図1に断面図を示すように、一般的にはシート状に形成されたポリマー電解質1を一对の正極2（2a：集電基体、2b：正極合剤層）および負極3（3a：集電基体、3b：負極合剤層）間に挟持された形態で配置することにより得られる。

#### 【0021】

リチウムイオン電池としての構成を例にとった場合、シート状ポリマー電解質1は、厚さ2～1000 $\mu$ m、特に10～200 $\mu$ m程度であることが好ましく、フッ化ビニリデン系共重合体100重量部に対して、10～1000重量部、特に100～500重量部の割合で非水電解液を含浸させたものが好ましく用いられる。

#### 【0022】

更に耐熱性を向上するために上記ポリマー電解質を架橋することが可能である

。化学的に架橋する手段としては、フッ化ビニリデン系と他の単量体を共重合して得られたフッ素ゴムの加硫法が好適に用いられる。即ち、より具体的にはポリアミン類や、ポリオール類や、多官能性架橋剤と、ラジカル発生剤を添加して行うことが可能である。

## 【0023】

ポリアミン類としては、ジブチルアミン、ピペリジン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサジアミン、4, 4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタカルバメート、等が好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0024】

ポリオール類としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、等が好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0025】

多官能架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸1, 3-ブチルグリコール、ジメタクリル酸プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、2-ヒドロキシ1, 3-ジメタクリロキシプロパン、ビスフェノール系ジメタクリレート、ビスフェノール系ジアクリレート、環状脂肪族ジアクリレート、ジアクリル化イソシアヌレート、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、トリアクリルホルマール、トリアクリルイソシアヌネート、トリアリルシアヌネート、脂肪族トリアクリレート、テトラメタクリル酸ペンタエリスリトール、テトラアクリル酸ペンタエリスリトール、脂肪族テトラアクリレート、等が好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0026】

ラジカル発生剤としては、各種の有機過酸化物が使用可能であり、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、2, 5-ジメチルジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン等のパーオキシケタール類、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート類、等が好適に用いられが、これらに限定されるものではない。

## 【0027】

また上記のポリアミン類や、ポリオール類や、多官能性架橋剤とラジカル発生剤に加えて、加硫促進剤として、フッ化ビニリデンの脱フッ酸反応を促進するが、それ自身は付加しにくい性質の化合物を用いることもできる。このような加硫促進剤の例としては $R_4P^+X^-$ 、 $R_4N^+X^-$ で示される有機フォスフォニウム塩、第4級アンモニウム塩などが用いられる。

## 【0028】

前記ポリマー電解質を架橋するその他の方法としては、電子線やガンマー線を照射して架橋構造を導入する手段が好適に用いられる。このときの放射線量としては10～500 kGy程度が好適である。また、この放射線架橋の効果を増大するために、予め、ポリマー電解質の中に多官能性架橋剤を添加することも好適に用いられる。

## 【0029】

正極2及び負極3は、鉄、ステンレス綱、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン等の金属箔あるいは金属網等からなり、厚さが5～100  $\mu m$ 、小規模の場合には例えば5～20  $\mu m$ となるような集電基体2a、3aの例えば一面に、例えば厚さが10～1000  $\mu m$ の正極合剤層2b、負極合剤層3bを形成することにより得られる。

## 【0030】

正極合剤層2b及び負極合剤層3bの形成方法の一例としては、上述したフッ化ビニリデン系共重合体を含む一般的なフッ化ビニリデン系共重合体と電解液を揮発性の有機溶媒に溶解した溶液、例えば100重量部に対し、粉末電極材料（正極または負極活物質及び必要に応じて加えられる導電助剤、その他の助剤）1～20重量部を分散させて得られた電極合剤スラリーを塗布乾燥する方法を上げ

ることができる。

【0031】

リチウムイオン二次電池用の活物質としては、正極の場合は、一般式  $LiMY_2$  (Mは、Co、Ni、Fe、Mn、Cr、V等の遷移金属の少なくとも一種；YはO、S等のカルコゲン元素) で表わされる複合金属カルコゲン化合物、特に  $LiNi_xCo_{1-x}O_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) をはじめとする複合金属酸化物や  $LiMn_2O_4$  などのスピネル構造をとる複合金属酸化物が好ましい。

【0032】

負極の活物質としては、黒鉛、活性炭、あるいはフェノール樹脂やピッチ等を焼成炭化したもの、さらには椰子殻活性炭等の炭素質物質に加えて、金属酸化物系の  $GeO$ 、 $GeO_2$ 、 $SnO$ 、 $SnO_2$ 、 $PbO$ 、 $PbO_2$ 、 $SiO$ 、 $SiO_2$  等、或いはこれらの複合金属酸化物等が用いられる。

【0033】

このようにして得られた図1に示す構造の積層シート状電池体は、必要に応じて、巻回し、折り返し等により更に積層して、容積当たりの電極面積を増大させ、さらには比較的簡単な容器に収容して取り出し電極を形成する等の処理により、例えば、角形、円筒型、コイン型、ペーパー型等の全体構造を有する非水系電池が形成される。

【0034】

【実施例】

以下、実施例および比較例により、本発明を更に具体的に説明する。

【0035】

(フッ化ビニリデン系共重合体の調製)

(重合体調製例-1)

内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1075g、メチルセルロース0.42g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート2.9g、フッ化ビニリデン378g及び6フッ化プロピレン42gを仕込み、29℃で10時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後、80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。重合率は89重量%で、得られた重合体の固有

粘度は1.7 dl/gであった。 $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果、重合体中のフッ化ビニリデン単量体と6フッ化プロピレン単量体の重量比は、93:7であった。

## 【0036】

## (重合体調製例-2)

内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1036g、メチルセルロース0.40g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート2.8g、フッ化ビニリデン376g、及び3フッ化塩化エチレン4gを仕込み、重合開始2時間後から3フッ化塩化エチレン20gを1gずつ30分ごとに分割添加して、28℃で16時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後、80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。重合率は86重量%で、得られた重合体の固有粘度は1.8 dl/gであった。 $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果、重合体中のフッ化ビニリデン単量体と3フッ化塩化エチレン単量体の重量比は、95:5であった。

## 【0037】

## (重合体調製例-3)

内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1075g、メチルセルロース0.42g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート2.9g、フッ化ビニリデン365g、6フッ化プロピレン30g及び3フッ化塩化エチレン25gを仕込み、29℃で11時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後、80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。重合率は90重量%で、得られた重合体の固有粘度は1.8 dl/gであった。 $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果、重合体中のフッ化ビニリデン単量体と6フッ化プロピレン単量体と3フッ化塩化エチレン単量体の重量比は、90:5:5であった。

## 【0038】

## (実施例1)

重合体調製例-1で得られたポリマー10gと、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフランの混合溶液100g（混合重量比で15:15:70）とを混合して溶液を作り、この溶液をキャストし、テトラヒドロフランを風乾することにより、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネー

トを約75重量%含む厚さ約100 $\mu$ mのゲル状膜を得た（得られたゲル状膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された）

。

【0039】

ASTM D882に準じて、このゲル状膜から試験片を切り取り、試験長さ20mm、試験幅10mmでTOYO BALDWIN製TENSILON UTM-III-100を用いて引張速度100mm/minで引っ張り強度を測定したところ、2.54MPaの値が得られた。

【0040】

（実施例2）

ポリマーに重合体調製例-2で得られたものを用いた以外は、実施例1と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約75重量%含む厚さ約100 $\mu$ mのゲル状膜を得た。得られたゲル状膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。

【0041】

実施例1と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、2.01MPaの値が得られた。

【0042】

（実施例3）

ポリマーに重合体調製例-3で得られたものを用いた以外は、実施例1と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約75重量%含む厚さ約100 $\mu$ mのゲル状膜を得た。得られたゲル状膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。

【0043】

実施例1と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、1.54MPaの値が得られた。

【0044】

（比較例1）

ポリマーにKYNAR 2801（フッ化ビニリデン単量体／6フッ化プロピレ

ン単量体の重量比は88/12、固有粘度1.2dl/g)を用いた以外は、実施例1と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約75重量%含む厚さ約100 $\mu$ mのゲル状膜を得た。得られたゲル状膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。

## 【0045】

実施例1と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、0.76MPaと弱いものであった。

## 【0046】

## (実施例4)

露点が-70℃以下の窒素雰囲気下で、重合体調製例-1で得られたポリマー10gと、LiPF<sub>6</sub> 5gにエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフランの混合溶液100g(混合重量比で15:15:70)とを混合して、溶液を作り、この溶液をキャストし、テトラヒドロフランを風乾することにより厚さ約80 $\mu$ mのゲル状のポリマー電解質膜を得た。得られたゲル状のポリマー電解質膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。

## 【0047】

このゲル状のポリマー電解質膜は、電解液のしみ出しがなく、また手で引っ張ったところ、柔軟で延伸性のある強いものであった。このゲル状のポリマー電解質膜から50mm×50mmの試験片を切り取り秤量後、-18℃で2週間保存した後、室温に戻し膜表面を軽く拭いて膜表面の電解液を除去し秤量することにより、しみ出しによる重量減少率を求め、電解液保持性を評価した。ここで重量減少率とは、 $((\text{保存前重量} - \text{保存後重量}) / (\text{保存前重量})) \times 100$ であり、数値が小さいほど電解液保持性が経時的に安定であることを示す。重量減少率は0.38%と小さく、電解液保持性に優れるものであった。

## 【0048】

## (実施例5)

ポリマーに重合体調製例-2で得られたものを用いた以外は、実施例4と同様にして、約80 $\mu$ mのゲル状のポリマー電解質膜を得た。実施例3と同様にして



、このゲル膜の電解液保持性を調べたところ、滲み出しによる重量減少率は0.11%と小さく、電解液保持性に優れるものであった。

【0049】

(実施例6)

ポリマーに重合体調製例-3で得られたものを用いた以外は、実施例4と同様にして、約80 $\mu$ mのゲル状のポリマー電解質膜を得た。実施例3と同様にして、このゲル膜の電解液保持性を調べたところ、滲み出しによる重量減少率は0.49%と小さく、電解液保持性に優れるものであった。

【0050】

(比較例2)

ポリマーにKYNAR2801(フッ化ビニリデン単量体/6フッ化プロピレン単量体の重量比は88/12、固有粘度1.2dl/g)を用いた以外は、実施例4と同様にして、約80 $\mu$ mのゲル状の固体電解質膜を得た。得られたゲル状のポリマー電解質膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。

【0051】

このゲル状のポリマー電解質膜は、電解液の滲み出しが見られ、また手で引っ張ったところ、実施例3及び4の物より強度が明らかに劣る物であった。また、実施例3と同様にして、電解液保持性を調べたところ、滲み出しによる重量減少率は1.50%と大きく、電解液保持性の劣るものであった。

【0052】

(実施例7)

重合体調製例-3で得られたポリマー10gをテトラヒドロフラン90gに溶解させ、そこに架橋剤としてヘキサメチレンジアミン0.5g、加速剤としてカーボンプラック0.5gを添加し、第一の溶液を調製した。次にLiPF<sub>6</sub>4.5gをプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの体積比1:1の混合溶液30ml中に溶解させた第二の溶液を調製した。この第一の溶液と第二の溶液を混合して50℃で12時間よく攪拌した後、ガラス板上にキャストし、テトラヒドロフランを風乾することによりゲル状のポリマー電解質を得た。得られた厚

さ約  $80\text{ }\mu\text{m}$  のゲル状膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。

【0053】

実施例1と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、 $3.61\text{ MPa}$  の値が得られた。

【0054】

次に耐熱性テストとして、このゲル状膜をガラス瓶中に入れ密閉して、 $100^{\circ}\text{C}$  のオープン中で1時間加温した後に取り出し室温まで冷却したが、加熱中に溶解せずに、冷却後もその形状を保持していた。

【0055】

(実施例8)

露点が $-70^{\circ}\text{C}$ 以下の窒素雰囲気下で、重合体調製例-1で得られたポリマー  $10\text{ g}$  と  $\text{LiPF}_6$   $5\text{ g}$  をプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートの混合溶液  $100\text{ g}$  (混合重量比で  $15:15:70$ ) に溶解させ、第一の溶液を調製した。一方、ポリフッ化ビニリデン (呉羽化学製KF #1300、固有粘度  $1.30\text{ dl/g}$ )  $7\text{ g}$  を  $\text{LiCoO}_2$   $85\text{ g}$ 、導電性カーボンブラック  $8\text{ g}$ 、およびN-メチル-2-ピロリドン  $60\text{ g}$  とを混合し、得られたスラリーを厚さ  $10\text{ }\mu\text{m}$  のアルミ箔上に塗布し、N-メチル-2-ピロリドンを蒸発除去して厚さ約  $110\text{ }\mu\text{m}$  の乾燥電極 (正極) を得た。さらに、ポリフッ化ビニリデン (呉羽化学製KF #9100、固有粘度  $1.10\text{ dl/g}$ )  $10\text{ g}$  をピッチ系多孔質炭素材料  $90\text{ g}$  およびN-メチル-2-ピロリドン  $90\text{ g}$  と混合し、得られたスラリーを厚さ  $10\text{ }\mu\text{m}$  の銅箔上に塗布し、N-メチル-2-ピロリドンを蒸発除去して厚さ約  $105\text{ }\mu\text{m}$  の乾燥電極 (負極) を得た。

【0056】

次に、第一の溶液を2等分して正極および負極の活物質上に別個に塗布し、風乾して低沸点のジメチルカーボネートを約  $60\text{ g}$  蒸発させ、正極・負極上にゲル状のポリマー電解質層を形成させた。このゲル層をコートした正極・負極を、ゲル層を内側にしてダブルロールラミネータを用いて積層し、電池ケースを含めて合計厚さが約  $0.7\text{ mm}$  のペーパー型電池を作製した。

【0057】

このペーパー型電池を $90^\circ$ に折り曲げたまま、電流密度 $1.8\text{ mA/cm}^2$ で電池電圧が $4.2\text{ V}$ となるまで充電させた後、 $4.2\text{ V}$ の定電位で保持し合計の充電時間が $3.5$ 時間を超えない定電流定電圧充電法による充電操作を行い、その後、電流密度 $1.8\text{ mA/cm}^2$ で終止電圧 $2.5\text{ V}$ まで放電させる定電流放電法による放電操作を行った。初回の充電容量は $332\text{ mAh/g}$ （炭素材料）であり、放電容量は $287\text{ mAh/g}$ （炭素材料）であった。さらに、充放電を繰り返し、サイクル $20$ 回目の放電容量は初回の $97\%$ であった。その間、漏液は観察されずにスムーズな充放電ができた。

【0058】

（比較例3）

ポリマーにKYNAR2801（フッ化ビニリデン単量体／6フッ化プロピレン単量体の重量比は $88/12$ 、固有粘度 $1.2$ ）を用いた以外は、実施例8と同様にして、ペーパー型電池を作製し、 $90^\circ$ に折り曲げて実施例8と同様の充放電試験を試みたが、ゲル電解質層の破損が原因と見られる正負極の短絡が起り、充電ができなかった。

【0059】

【発明の効果】

上記実施例及び比較例の結果より明らかなように、本発明によれば、高いフッ化ビニリデン含量と、高い固有粘度を有するフッ化ビニリデン共重合体を用いることにより非水系電解液を多く含んだ状態で安定に存在し、且つこの状態で強度の優れたポリマー電解質が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、本発明のポリマー電解質を用いる非水系電池の基本的積層構造を示す厚さ方向断面図。

【符号の説明】

- 1 シート状ポリマー電解質
- 2 正極

2 a 導電性基体

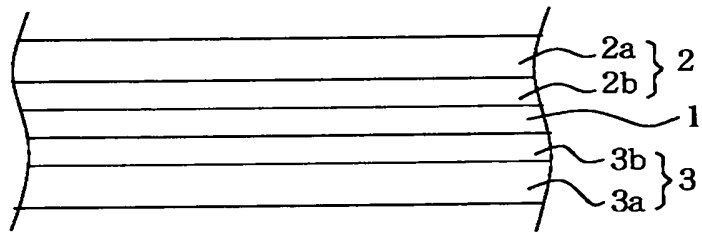
2 b 正極合剤層

3 a 導電性基体

3 b 負極合剤層

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウムイオン電池等の非水系電池の形成に適した、非水系電解液を多く含んだ状態で安定に保持し、且つ、この状態で強度の優れたポリマー電解質を得る。

【解決手段】 フッ化ビニリデン単量体を90重量%以上97重量%以下含み、かつフッ化ビニリデン単量体と共重合可能な少なくとも一種の単量体を3重量%以上10重量%以下含み、かつ固有粘度が $1.5\text{ dl/g}$ 以上 $10\text{ dl/g}$ 以下のフッ化ビニリデン系共重合体と非水系電解液とからなるポリマー電解質。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000001100  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号  
【氏名又は名称】 呉羽化学工業株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100077757  
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門3丁目7番7号 長谷川ビル4階  
東晃国際特許事務所内  
【氏名又は名称】 猿渡 章雄  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100078983  
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門3丁目7番7号 長谷川ビル4階  
東晃国際特許事務所内  
【氏名又は名称】 山田 隆一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001100]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

氏 名 呉羽化学工業株式会社